

А. С. Урусова, А. В. Брюзгина,
Т. В. Аксенова, В. А. Черепанов

*Институт естественных наук,
Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48.
E-mail: anastasiyapodzorova@yandex.ru*

Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системе Ba-Me-Me'-Y-O (Me, Me'=Co, Fe)

Введение иттрия в подрешетку кобальта или железа приводит к образованию твердых растворов $\text{BaMe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me=Co, Fe), стабилизируя кубическую перовскитовую структуру. Рассчитаны параметры элементарных ячеек всех исследуемых твердых растворов и построены их зависимости от состава сложных оксидов. Для всех исследуемых составов получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958) и Министерства науки и образования РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы»

© Урусова А. С., Брюзгина А. В., Аксенова Т. В., Черепанов В. А., 2015

Введение

Соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Перспектива использования данных соединений в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов

дожигания выхлопных газов ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств.

Объектами настоящего исследования являются допированные по В-подрешетке кобальтиты $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и ферриты бария $\text{BaFe}_{1-x}(\text{Co}, \text{Y})_x\text{O}_{3-\delta}$.

Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования в системе Ba-Me-Me'-Y-O (Me, Me'=Co, Fe) был проведен по стандартной керамической технологии и раствором методом с использованием глицерина в качестве органического прекурсора. По стандартной керамической технологии смесь исходных веществ с опре-

деленным соотношением компонентов тщательно перетирали и подвергали ступенчатой термообработке. Заключительный отжиг проводили в течение 120 ч при 1373 К на воздухе с промежуточными перетираниями.

При синтезе через прекурсоры навески исходных компонентов растворя-

ли в азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквивалентное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 873–1373 К. Дальнейший отжиг проводили при температуре 1373 К в течение 60 ч, с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометров Дрон-6 и InelEquinox 3000 в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съемку проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ со скоростью от 1,0° до 0,02° в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 с. Идентификацию фаз

осуществляли при помощи картотеки “JCPDS” и программного пакета “fpeak”. Параметры элементарных ячеек однофазных оксидов были рассчитаны в программе “Celref-3” и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof-2008”.

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системе Ba-Me-Me'-Y-O (Me, Me' = Co, Fe) изучена методом высокотемпературной термогравиметрии как функция температуры в интервале $298 \leq T, \text{ K} \leq 1373$ при давлении $\text{PO}_2 = 0,21 \text{ атм.}$ на установке STA 409 PC.

Абсолютные значения кислородной нестехиометрии были определены путем прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрическим титрованием.

Результаты и обсуждение

Кобальтит и феррит бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, соответственно, были синтезированы методом твердофазного синтеза. По данным РФА установлено, что сложные оксиды, медленно охлажденные с 1373 К до комнатной температуры на воздухе, были однофазными.

Рентгенографические данные для $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ хорошо описывались в гексагональной ячейке (пр. гр. $P6_3/mmc$), с параметрами: $a = b = 5,665 \text{ \AA}$, $c = 28,493 \text{ \AA}$. Тогда как для феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ рентгенографические данные описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. $P21212$), с параметрами: $a = 5,958 \text{ \AA}$, $b = 16,502 \text{ \AA}$, $c = 11,008 \text{ \AA}$.

Было установлено, что введение иттрия в подрешетку кобальта или железа приводит к образованию твердых растворов $\text{BaMe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Co, Fe),

стабилизируя кубическую перовскитовую структуру.

Для определения области гомогенности оксидов $\text{BaMe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Co, Fe) методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0,0 \leq x \leq 0,6$ с шагом 0,05.

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0,1 \leq x \leq 0,4$ (рис. 1), а при замещении железа на иттрий образуется единственный однофазный оксид состава $\text{BaFe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Дифрактограммы однофазных образцов были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [1]. В качестве примера на рис. 2 представлена рентгенограмма $\text{BaCo}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа

Ритвелда.

Увеличение содержания иттрия, замещающего кобальт в сложных оксидах $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, приводит к увеличению параметра a и объема элементарной ячейки, что можно связать с размерными эффектами: $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,9 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6) и $r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0,61/0,53 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)².

Для определения возможности замещения железа на кобальт и образования твердых растворов состава $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0,0 \leq x \leq 0,2$ с шагом 0,05.

Из рентгенографических данных установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твердых растворов состава $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. Область гомогенности сложных оксидов $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ простирается до содержания кобальта в 0,15.

При введении кобальта в подрешетку железа в $\text{BaFe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается монотонное уменьшение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, что объясняется размерным эффектом.

Изменение кислородной нестехиометрии (δ) в $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и

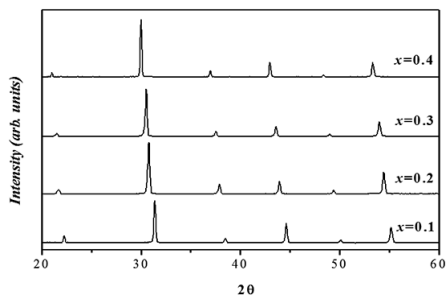


Рис. 1. Рентгенографические данные твердых растворов $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

$\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры (в диапазоне 273–1373 К) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе.

Абсолютное значение кислородного дефицита в $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ определяли методом йодометрического титрования. Для состава $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ значение содержания кислорода было определено методом прямого восстановления образца в токе водорода.

При постепенном замещении кобальта на итрий в $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в рамках кубической структуры при температурах $< 700 \text{ K}$ наблюдается монотонное уменьшение содержания кислорода [2].

Показано, что введение кобальта в позицию железа в $\text{BaFe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах (рис. 3).

Вследствие того, что внедряемый в В-подрешетку кобальт облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов ($\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1,7$; $\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1,64$) [3]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется

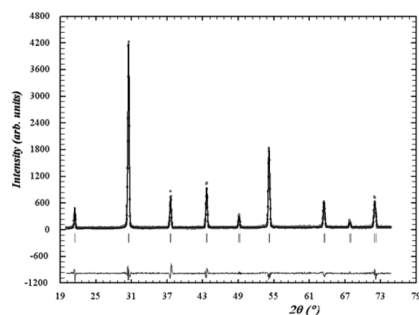


Рис. 2. Рентгенограмма образца состава $\text{BaCo}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда

ся эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий и/или электронных дырок.

Выводы

Отработаны методы синтеза и определены границы существования твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$), $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1$) и $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) при 1373 К на воздухе. Рассчитаны параметры элементарных ячеек исследуемых твердых растворов и построены их зависимости от состава сложных оксидов. Установлено, что при увеличении степени замещения кобальта на иттрий в $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ происходит монотонное увеличение параметров решетки, а при замещении железа на кобальт в $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ происходит уменьшение параметров и объема ячеек твердых растворов, что объясняется размерным эффектом.

Для $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{0,9-y}$

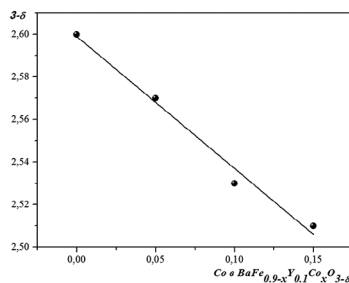


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода от содержания кобальта в $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

$\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе. Показано, что содержание кислорода в сложных оксидах уменьшается с ростом температуры. При постепенном замещении кобальта на иттрий в $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ содержание кислорода в рамках кубической структуры монотонно уменьшается. В $\text{BaFe}_{0,9-y}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с увеличением содержания кобальта содержание кислорода уменьшается.

1. Lomakov M. V., Istomin, S. Ya., Abakumov A. M., Van Tendeloo G., Antipov E. V. Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$, $x = 0.15, 0.25$ and 0.33 , with the perovskite structure. *Solid State Ionics*. 2008;179(33-34):1885–1889. DOI: 10.1016/j.ssi/2008.05.004.
2. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976;32:751-767.
3. Urusova A. S., Cherepanov V. A., Akseanova T. V., Gavrilova L. Y., Kiselev E. A. Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y-Ba-Co-O system. *J. Solid State Chemistry*. 2013;202:207-214. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.03.037.
4. Allred A. L., Rohow E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1958;5(4):264-268.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Urusova A. S., Bryuzgina A. V., Akseanova T. V., Cherepanov V. A. Crystal structure and oxygen nonstoichiometry of oxides in the Ba-Me-Me'-Y-O (Me, Me'=Co, Fe) system / *Chimica Techno Acta*. 2015. Vol. 2. № 2. P. 139–146.